

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.



昭和48年11月15日

特許庁長官 印

1 発明の名称  
ユクロウタイ セイキウ  
ピリジン誘導体の製法

2 発明者  
タカハシヒサシゲ  
大阪府大阪市東淀川区西中島1-10-3  
前田 三 (ほか1名)

3 特許出口人 印  
大阪府大阪市東淀川区西中島1-10-3  
(1981) 株式会社  
代表者 吉田 一

4 代理人 印  
大阪府大阪市東淀川区西中島1-10-3  
株式会社 特許法律事務所 (電話 06-838-8861)  
弁理士 (6700) 堀 光

5 図付の口目

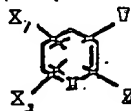
- 1) 明 図 口 1図  
2) 説 任 状 1図  
3) 口 口 口 本 1図

明 細 書

1 発明の名称  
ピリジン誘導体の製法

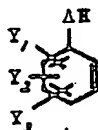
2 特許請求の範囲

一般式



〔式中、 $X_1$  および  $X_2$  はそれぞれ水素、アルキル基または両者が結合して形成する環状もしくは芳香環を成し、 $Z$  はハロゲンまたは3位もしくは6位を置換するニトロ基を成し、 $Z$  は加水分解により  $CH_2COOH$  (但し  $R$  は水素またはアルキル基を成し、) になる基を成し、) で示される化合物またはそのエーオキサイドを

一般式



〔式中、 $\Delta$  は環状または環状を成し、 $Y_1, Y_2$

① 日本国特許庁

# 公開特許公報

① 特願昭 50-77375

③ 公開日 昭50.(1975) 6.24

② 特願昭 48-128453

② 出願日 昭48.(1973) 11.15

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

7306 44  
7043 44

② 日本分類

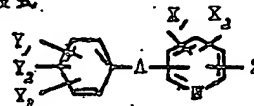
16 E431  
30 B4

⑤ Int.Cl.<sup>2</sup>

C07D213/62  
C07D213/89  
C07D215/20  
C07D215/36  
A61K 31/44  
A61K 31/47

および  $Y_3$  はそれぞれ水素、アルキル基、アルコキシル基、カルバモイル基、カルボキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、水酸基、アシルオキシ基、アシルアミノ基またはハロゲンを成し、これらの任意の3個の基は結合して環状または芳香環を形成してもよい。〕で示される化合物を反応させて

一般式



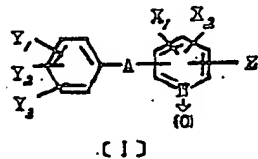
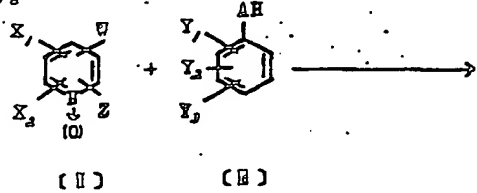
〔式中、 $X_1, X_2, Y_1, Y_2, Y_3, \Delta$  および  $Z$  は前記と同定環を成す。〕で示される化合物またはそのエーオキサイドを得るかあるいは必要に応じて加水分解に付して対応するカルボン酸を得ることを特徴とするピリジン誘導体の製法。

3 発明の詳細な説明

本発明はピリジン誘導体の製法に関し、その目的は優れた抗炎症作用(抗リウマチ作用を含む)、および鎮痛作用を示し、医薬品あるいはその合成中

図体として有用なピリジン図形を得る点にある。

本発明方法の要旨はニトロもしくはハロゲンピリジン図形またはそのN-オキシドにフェニル化合物またはチオフェニル化合物を反応させてフェニルピリジン図形またはチオフェニルピリジン図形あるいはそれらのN-オキシドを得る点にあり、下記一般式によつて示される。



〔式中、 $X_1$  および  $X_2$  はそれぞれ水素、アルキル基または両者が結合して形成する環もしくは

またはそれらのN-オキシド〔I〕を得ることを目的とする。

本発明方法の原料ピリジン図形またはそのN-オキシド〔II〕は加水分解によりカルボキシル基またはローアルキルカルボキシ基となる基（例えば、それぞれのカルボン酸に対応するニトリル、アミド、エステルなど）を有しており、かつ同一または相異なる1〜3個のアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソブチルなど）で置換されているもよいし、さらにそのピリジン環はベンゼン環のような芳香環またはクロベンチル環もしくはシクロヘキシル環のような環と縮合していてもよい。反応させるフェニル化合物〔I〕はアルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソブチルなど）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなど）、カルバモイル基、カルボキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、水酸基、アレルオキシ基（例えば、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブ

チルオキシなど）、アレルアミノ基（例えば、アルキルアレルアミノ、無機炭酸アレルアミノ、アリールアレルアミノなど）およびハロゲン（例えば、塩素、臭素など）から置換される同一または相異なる1〜3個の置換基を有していてもよい。またそのベンゼン環に縮合していてもよい芳香環としてはベンゼン環が縮合して例えばレクロベンチル環またはシクロヘキシル環がそれぞれ例示される。

すなわち、本発明方法は加水分解によりカルボキシルメチル基またはローアルキルカルボキシメチル基となる基を有しており、かつハロゲン（例えば、臭素、塩素など）で置換されているかまたは3位もしくは4位にニトロ基を有するピリジン図形またはそのN-オキシド〔II〕にフェニル化合物〔I〕、すなわちフェニル環またはチオフェニル環を反応させてフェニルピリジン図形もしくはチオフェニルピリジン図形ま

たはそれらのN-オキシド〔I〕を得ることを目的とする。

本発明方法は縮合性物質（例えば、水酸化アルカリ、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリ、酢酸アルカリなど）の存在下あるいは不存在下にピリジン図形またはそのN-オキシド〔II〕にフェニル化合物〔I〕を縮合させることにより実施される。反応は通常無溶媒下あるいは不溶性溶媒（例えば、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ニトロベンゼン、メタノール、エタノールなど）中、適当ないし溶媒の沸点温度の範囲において実施される。なお、フェニル環が反

反応に供される場合には触媒として酸化第二銅、銅粉などの金属触媒を使用して反応を促進することを容認してもよい。また液状の原料化合物の場合は反応溶媒と兼ねて用いることも可能である。

上記反応工程により得られたポリリン酸エステルおよびそのエステル(1)はさらに必要に応じて加水分解に付される。ここで行われる加水分解はニトリル化合物、アミド化合物またはエステル化合物を対応するカルボン酸に交換する際に通常用いられる方法を適用して行われればよく、水またはその他の含水溶液中、酸(例えば、塩酸、硫酸、臭化水素酸、酢酸など)またはアルカリ(例えば、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、炭酸水素アルカリなど)を用いて室温または加熱下に行われる。なお、原料物質としてエステル(1)を使用しながら、エステル(1)を目的化合物としない場合には各工程の前段で適宜還元し対応するポリリン酸エステルに交換することを容認すればよい。

かくして得られたポリリン酸エステルまたはそのエステルはさらに分留、前段または後段の

同反応させる。冷却後、ハイフロスーパーセル/脱色炭を用いて濾過し、残渣をベンゼンで洗脱。洗液と濾液を合する。残渣を留去後、残渣をベンゼンに溶解し、10%水酸化ナトリウム水溶液および水で洗脱後乾燥し残渣を留去する。残渣1/10はシリカゲルカラムクロマトに付しヘキサン/ベンゼン(1:1)~ベンゼン溶出部より油状のエチル3-(6-フェノキシ-3-ピリジル)プロピオネート2.6gを得る。

本品を20%水酸化カリウム水溶液3.3gとエタノール3.3gの溶液に溶解し室温で3時間かき混ぜた後残渣を留去する。残渣に水を加えて溶解した後塩酸性とし次いで炭酸水素ナトリウムでアルカリ性とし、クロロホルムおよびエーテルで洗脱する。脱色炭で処理後溶媒を蒸気としエーテルで抽出する。抽出液を水洗、乾燥後残渣を留去すると、2-(6-フェノキシ-3-ピリジル)プロピオン酸4.9gを得る。ヘキサン/エーテルより再結晶するとmp 73~75℃を示す。

#### 実施例2

例 図50-77375 (3)  
必固に応じて、これを適当なアルカリ金属塩(例えば、ナトリウム、カリウムなど)、アルカリ土金属塩(例えば、カルシウム、マグネシウム、バリウムなど)、その他アルミニウム塩などに常法に従って置換することが可能である。

本発明の目的化合物であるポリリン酸エステルおよびそのエステル(1)ならびにその塩類は優れた抗炎症作用(抗リウマチ作用を含む)または鎮痛作用を示し、医薬またはその中間体として有用な化合物である。これらを医薬として使用するときは、錠剤、カプセル剤、粉剤などとしての経口投与または注射剤、坐薬などとしての非経口投与のいずれの方法も採用され得る。

以下実施例において本発明方法の実施態様を示す。

#### 実施例1

エチル3-(6-クロロ-3-ピリジル)プロピオネート1.07g、フェノール0.3g、炭酸カリウム0.8g、および酸化第二銅0.3gをポリリン/0.0gに加え、油浴中155℃で1.5時

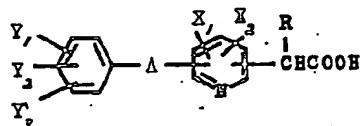
フェノール1.0gおよび無水ジメチルホルムアミド1.0gの溶液に氷冷下5.3%水酸化ナトリウム0.61gを加えかき混ぜる。水酸化ナトリウムが溶解後エチル3-(6-ニトロ-3-ピリジル)プロピオネートエステル0.2gを加え70~75℃で1時間かき混ぜ、次いで残渣を留去する。残渣に加水を加えた後再析し、クロロホルムで抽出する。抽出液を乾燥後残渣を留去し残渣0.3gをメタノールに溶解し、ラニニツケル/に3.3g時間後還元した後残渣を留去する。メタノールを留去後シリカゲルカラムクロマトに付し、ベンゼンおよびエーテル溶出部よりエチル3-(6-フェノキシ-3-ピリジル)プロピオネート1.6gを得る。

本品を20%水酸化カリウム水溶液3.3gおよびエタノール3.3gの溶液に溶解し、室温で3時間かき混ぜた後エタノールを留去する。残渣を水に溶解し、塩酸性とした後炭酸水素ナトリウムでアルカリ性としクロロホルムおよびエーテルで洗脱する。脱色炭処理後溶媒を蒸気とし析出する結晶

を回収する。エーテルより再結晶し、 $1/45^{\circ}\text{C}$ 、 $1/46^{\circ}\text{C}$ の3-(ターフェノキシ-3-ピリロル)プロピオン酸を得る。

実施例3-79

実施例1と同様に反応処理した下記の化合物を得る。



(以下余白)

例	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	R	融点 (°C)
3	H	H	H	H	H	H	H	95-96
4	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	152-153
5	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	118-120
6	H	H	H	H	H	H	H	97-99
7	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	123-124
8	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	135-136
9	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	107.5-108.5
10	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	92-94
11	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	110-111
12	H	H	H	H	H	H	H	94-95
13	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	114-115
14	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	135-136
15	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	100-101
16	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	108-109
17	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	129-130
18	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	101-102
19	H	H	H	H	H	H	H	114-115
20	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	98-99
21	H	H	H	H	H	H	H	100-101
22	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	101-102
23	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	103-104
24	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	105-106
25	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	107-108
26	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	109-110
27	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	111-112
28	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	113-114
29	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	115-116
30	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	117-118
31	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	119-120
32	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	121-122
33	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	123-124
34	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	125-126
35	C-CH <sub>3</sub>	H	H	H	H	H	H	127-128

項目 A	Y, Y <sub>2</sub>	-A-	Y <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	R	RECORD 0000	φ (°)
69	23-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	6-0	H	3	No	115~164
70	22-ベンゾ	H	6-0	H	3	No	120~121.9
71	23-ベンゾ	H	6-0	H	3	No	131~132
72	II	H	6-0	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	3	No	140~155
73	II	H	2-0	2,4-ベンゾ	3	No	151~152
74	II	H	6-0	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	3	No	161~162
75	II	H	6-0	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	3	No	171~172
76	20-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	H	6-0	H	3	No	181~182
77	2-NO <sub>2</sub> , H	H	6-0	H	3	No	191~192
78	II	H	6-0	CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	3	No	201~202
79	II	H	6-0	H	3	No	211~212

II': 0-RECORD R: 0-RECORD

上記の表は、69~79のRECORDの表である。

No: 70~79 Not: 70~79 R: 70~79  
100: 70~79 Δ: 70~79 Δ: 70~79  
G: 70~79 Δ: 70~79 Δ: 70~79

( 表下欄 )

項目 A	Y, Y <sub>2</sub>	-A-	Y <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	R	RECORD 0000	φ (°)
80	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	115~164
81	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	123~130
82	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	143~149
83	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	156~157
84	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	166~167
85	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	176~177
86	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	186~187
87	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	196~197
88	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	206~207
89	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	216~217
90	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	226~227
91	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	236~237
92	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	246~247
93	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	256~257
94	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	266~267
95	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	276~277
96	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	286~287
97	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	296~297
98	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	306~307
99	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	316~317
100	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	326~327
101	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	336~337
102	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	346~347
103	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	356~357
104	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	366~367
105	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	376~377
106	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	386~387
107	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	396~397
108	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	406~407
109	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	416~417
110	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	426~427
111	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	436~437
112	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	446~447
113	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	456~457
114	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	466~467
115	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	476~477
116	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	486~487
117	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	496~497
118	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	506~507
119	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	516~517
120	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	526~527
121	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	536~537
122	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	546~547
123	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	556~557
124	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	566~567
125	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	576~577
126	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	586~587
127	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	596~597
128	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	606~607
129	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	616~617
130	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	626~627
131	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	636~637
132	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	646~647
133	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	656~657
134	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	666~667
135	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	676~677
136	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	686~687
137	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	696~697
138	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	706~707
139	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	716~717
140	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	726~727
141	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	736~737
142	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	746~747
143	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	756~757
144	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	766~767
145	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	776~777
146	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	786~787
147	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	796~797
148	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	806~807
149	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	816~817
150	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	826~827
151	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	836~837
152	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	846~847
153	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	856~857
154	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	866~867
155	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	876~877
156	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	886~887
157	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	896~897
158	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	906~907
159	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	916~917
160	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	926~927
161	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	936~937
162	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	946~947
163	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	956~957
164	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	966~967
165	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	976~977
166	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	986~987
167	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	996~997
168	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1006~1007
169	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1016~1017
170	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1026~1027
171	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1036~1037
172	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1046~1047
173	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1056~1057
174	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1066~1067
175	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1076~1077
176	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1086~1087
177	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1096~1097
178	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1106~1107
179	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1116~1117
180	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1126~1127
181	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1136~1137
182	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1146~1147
183	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1156~1157
184	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1166~1167
185	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1176~1177
186	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1186~1187
187	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1196~1197
188	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1206~1207
189	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1216~1217
190	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1226~1227
191	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1236~1237
192	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1246~1247
193	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1256~1257
194	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1266~1267
195	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1276~1277
196	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1286~1287
197	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1296~1297
198	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1306~1307
199	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1316~1317
200	CH <sub>2</sub>	H	2-0	H	3	No	1326~1327

△前記以外の発明者

ヤナダ ヒロシ  
大阪府岸和田市塚ヶ丘町808の53  
ヒロセ カツ  
広 田 己

なお、 $Y_1$ 、 $Y_2$ および $Y_3$ の例は $Y-O$ とはベンゼン環の $Y$ 位をクロル基が置換していることを表わし、同様に $X_1$ および $X_2$ ではピリジン環上の $X$ 置換を表わす。 $-A-$ においては例は $3-0$ はピリジン環の $3$ 位がエーテル結合していることを表わす。

実施例 80-83

装置と元の工程を除いてはすべて実施例3と同様に反応操作し下記の化合物を得る。

3-(4-フェノキシ-3-ピリロル)プロピオン酸ヒドロキシド。中171〜173℃。

3-(2-フェノキシ-4-ピリロル)プロピオン酸ヒドロキシド。中100〜101℃(分解)。

3-(6-(4-クロルフェノキシ)-3-ピリロル)プロピオン酸ヒドロキシド。中186〜187℃。

特許出人 岩田製薬株式会社

代理人 弁理士 岩田 光

手続補正  
(補正の代り)

昭和48年12月1日

特許庁長官 殿

1 事件の表示 昭和48年特許第12353号

2 発明の名称

ピリジン誘導体の合成

3 補正をする者

事件との関係 特許出人

住所 大阪府大阪市東区西船場2丁目1番地

名称 (193) 岩田製薬株式会社

代表者 岩田 光

4 代理人

住所 大阪市西島区西船場2丁目1番地

岩田製薬株式会社特許部

(電話06-438-5861)

氏名 弁理士(4703) 岩田 光

5 特許補正の理由の日付 昭和48年12月1日

△補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の□

△補正の内容

(1) 明細書第14頁末行の次に下記の文を挿入する。

「注：上記発明中のカルシウム紅は実施例33のもの、水和物、実施例21が水和物、実施例30および35が1水和物、実施例59、66、69、73および78が1.5水和物、実施例14、15、29、33、37および56が2水和物であり、実施例33および34のものが4水和物である。」

以上



昭 55 6.14 特

特許法第17条の2による補正の掲載  
昭和 48 年特許願第 128453 号(特開昭  
50-77375 号 昭和 50 年 6 月 24 日  
発行公開特許公報 50-774 号掲載) につ  
いては特許法第17条の2による補正があったので  
下記のとおり掲載する。

Int. Cl.	特 別 記 号	庁内整理番号
C07D213/62		7138 4c
213/89		7138 4c
215/20		7306 4c
215/36		7306 4c
11 AB1K 31/44		6617 4c
31/47		6617 4c

と補正の対象

明証書の「特許請求の範囲」および「発明の詳細な説明」の欄。

と補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり訂正する。
- (2) 明証書 6 頁 7 行目の「ベンゼン環が陽環として例えば」を「ベンゼン環が、また陽環としては例えば」に訂正する。
- (3) 同書 15 頁下から 3 行目と 3 行目の間に下記の文を挿入する。

「実例 83-89

実例 1 と同様に反応操作し、下記の化合物を得る。

- 2-(6-(4-ヒドロキシフェニル)-3-ピリジル)プロピオン酸、 $mp$  167~169℃
- 2-(6-(4-アセチルオキシフェニル)-3-ピリジル)プロピオン酸、161~163℃
- 2-(6-(4-イソプロピルフェニル)-3-ピリジル)プロピオン酸、89~91℃

手 続 補 正  
+ 補正の代り +

昭和 55 年 3 月 12 日

特許庁長官 〇  
1 〇 件の発示 昭和 48 年特許願第 128453 号  
2 発明の名称  
ポリリン酸塩体の製造

3 補正をする者

〇 件との関係 特許出人  
住所 大阪府大阪市東区西成町 3 丁目 1 番 2 号地  
名称 (193) 紅野口炭酸株式会社  
代表者 吉 則 一 郎  
〇 代理人  
住所 大阪市東区西成町 5 丁目 1 番 4 号  
紅野口炭酸株式会社特許部  
(電話 06-458-5861)

氏名 弁理士(4703) 嶋 崎 光  
+ 特許法第17条の2の旨の旨付 昭和 年 月 日(発出日)

- 2-(6-(4-プロピルフェニル)-3-ピリジル)プロピオン酸、 $mp$  155~157℃
- 2-(6-(4-イソブチルフェニル)-3-ピリジル)プロピオン酸、 $mp$  113~115℃
- 2-(6-(4-tert-ブチルフェニル)-3-ピリジル)プロピオン酸、 $mp$  67~71℃
- 2-(6-(3-イソブチルフェニル)-3-ピリジル)プロピオン酸カルシウム、114~119℃(分解)

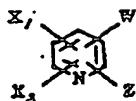
以上



(別紙)

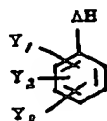
ニトロ基の誘導

一般式



〔式中、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>はそれぞれ水素、アルキル基または芳香基が結合して形成する環もしくは芳香環を置き、Wはハロゲンまたは3位もしくは4位を置換するニトロ基を置き、Zは加水分解によりCH<sub>2</sub>COOH(但しRは水素またはアルキル基を置き、)になる基を置き、〕で示される化合物またはそのN-オキシド<sup>4</sup>を

一般式

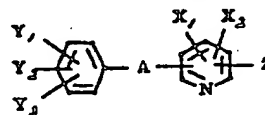


〔式中、Aは置換または置換を置き、Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, およびY<sub>3</sub>はそれぞれ水素、アルキル基、アルコ

- 4 -

ル基、カルボキシル基、カルボキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、トリフルオロメチル基、水素基、アルキル基、アルキルアミノ基またはハロゲンを置き、これらの任意の3置換基は結合して環または芳香環を形成してもよい。〕で示される化合物を反応させて

一般式



〔式中、X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>, Y<sub>3</sub>, AおよびZは置換と置換を置き、〕で示される化合物またはそのN-オキシド<sup>4</sup>を得るかあるいは必要に応じて加水分解に付して対応するカルボン酸を得ることを特徴とするピリジン誘導体の製造。

(以上)

- 5 -